

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-176256

(43)Date of publication of application : 09.07.1996

(51)Int.Cl.

C08G 18/48
C08F 18/18
C08J 9/02
// (C08G 18/48
C08G101:00)
C08L 75:04

(21)Application number : 06-320420

(71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing : 22.12.1994

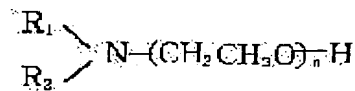
(72)Inventor : UTSUMI HIROYUKI
SAKAI SEIJIRO
UENO KAORU
MORIYA TOSHIKI

(54) PRODUCTION OF MOLDED FLEXIBLE POLYURETHANE FOAM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a molded flexible polyurethane foam without using any halohydrocarbon by reacting a specific polyol with a polyisocyanate compd. in the presence of water as the blowing agent, a foam stabilizer, and specific catalysts.

CONSTITUTION: A polyol having a terminal oxyethylene content of 5-20wt.% and a hydroxyl value of 30-100mgKOH/g (e.g. one obtd. by the addition reaction of propylene oxide and then ethylene oxide with glycerin) is reacted with a polyisocyanate compd. (e.g. tolylene diisocyanate) in the presence of water as the blowing agent, a foam stabilizer (e.g. an organosilicon surfactant), an organotin catalyst (e.g. tin octanoate), and 0.05-0.40 pt.wt. (based on 100 pts.wt. polyol) tert. amine catalyst represented by the formula (R1 and R2 are each alkyl; and n is 3 or 4).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-176256

(43) 公開日 平成8年(1996)7月9日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 18/48	NEA			
C 0 8 F 18/18	NFV			
C 0 8 J 9/02	CFF			
// (C 0 8 G 18/48 101:00)				

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-320420

(22) 出願日 平成6年(1994)12月22日

(71) 出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 宇津見 浩之

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72) 発明者 境 誠二郎

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72) 発明者 上野 薫

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 軟質ポリウレタンモールドフォームの製造方法

(57) 【要約】

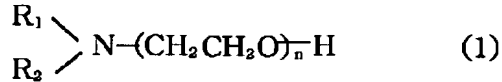
【目的】 水を唯一の発泡剤として、低硬度の軟質ポリウレタンモールドフォームを得る。

【構成】 水を唯一の発泡剤として、特定の構造を有するポリオールを用いて、特定の条件を満たす第3級アミン化合物の存在下で軟質ポリウレタンモールドフォームを製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリオールとポリイソシアネート化合物とを発泡剤としての水、整泡剤、有機錫化合物系触媒、アミン系触媒などの存在下で、軟質ポリウレタンモールドフォームを製造する方法において、ポリオールとして、5～20重量%の末端オキシエチレン基を有する、ヒドロキシル価 30～100mg KOH/g のポリオールを使用し、前記アミン系触媒として一般式 (1)

【化 1】



(式中、 R_1 及び R_2 は炭素数が1～5の直鎖または分岐のアルキル基を示す。 n は3または4である。)で示される第3級アミン化合物を該ポリオール100重量部に対して0.05～0.40重量部使用することを特徴とする軟質ポリウレタンモールドフォームの製造方法。

【請求項 2】 ポリオールのヒドロキシル基価が40～80mg KOH/gであることを特徴とする請求項 1記載の軟質ポリウレタンモールドフォームの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はホットキュアーモールド法による軟質ポリウレタンモールドフォームの製造に関するものである。さらに詳しくは、発泡剤としてトリクロロフルオロメタンなどのハロゲン化炭化水素類を使用しないで柔軟な軟質ポリウレタンモールドフォームを製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、軟質ポリウレタンモールドフォームの製造には、発泡剤として、主にトリクロロフルオロメタン（通称 R-11）が使用されてきた。しかし、近年のオゾン層破壊問題の発生により、ハロゲン化炭化水素を使用しないシステムが検討され、発泡剤として水のみとイソシアネート化合物の反応により発生する二酸化炭素のみにより発泡させる方法が提案されている。しかしこの場合、水とイソシアネート化合物の反応により生成するポリウレアがハードセグメントとして作用するため、フォームの硬度を低下させることが困難であった。

【0003】ホットキュアーモールド法により、ハロゲン化炭化水素を使用せずに軟らかい軟質ポリウレタンモールドフォームを製造するためには、従来公知の考え方より①NCOインデックス（NCO/活性水素の当量比）を下げる、②水の使用量を多くして密度を下げる、という方法が考えられる。しかし、①の場合、密度が上がり、またフォーム表面のキュアーが悪くなる、②の場合、ハードセグメントが多くなり低硬度の効果が小さく、また、フォームの反応が速くなるために成形性が悪化する等の問題点がある。また、特定の構造を有するモノオールを添加する方法（特開平 4-1469

16）、および軟質ポリウレタンスラブストックフォーム用途ではあるが、三量化触媒とモノオールを添加する方法（特開平 2-163112）が提案されている。しかし、本発明者らが追試した結果、フォームの硬度は低下するが、圧縮永久歪、キュアー性が著しく悪化することが判明した。

【0004】発泡触媒として分子内に1個の水酸基を有するアミン化合物のアルキレンオキシド付加誘導体を添加する方法（特開平 1-115919）も提案されている。しかし、本発明者らが追試した結果、ある特定構造以外のアルキレンオキシド付加誘導体を使用した場合、上記のモノオールを添加する方法と同様に、フォームの硬度は低下するが、圧縮永久歪、キュアー性が著しく悪化することが判明した。すなわち、従来のホットキュアーモールド法により低硬度化とともに、フォーム物性、キュアー性等満足させることは困難であった。

【0005】

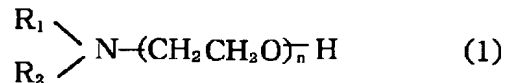
【発明が解決しようとする課題】本発明はハロゲン化炭化水素を使用せず、かつ、これらの従来の方法の欠点を克服した、柔軟な軟質ポリウレタンモールドフォームの製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記課題を解決するため、鋭意検討した結果、反応を式 (1) で示される、特定の構造を有する第3級アミン化合物の存在下で、ホットキュアーモールド法により軟質ポリウレタンモールドフォームを製造することにより、上記目的を満足することを見出し、この知見に基づき本発明に到達した。

【0007】すなわち本発明は、ポリオールとポリイソシアネート化合物とを発泡剤としての水、整泡剤、有機錫化合物系触媒、アミン系触媒などの存在下で、軟質ポリウレタンモールドフォームを製造する方法において、ポリオールとして、5～20重量%の末端オキシエチレン基を有する、ヒドロキシル基価 30～100mg KOH/g のポリオールを使用し、前記アミン系触媒として一般式 (1)

【化 2】



(式中、 R_1 及び R_2 は炭素数が1～5の直鎖または分岐のアルキル基を示す。 n は3または4である。)で示される第3級アミン化合物を該ポリオール100重量部に対して0.05～0.40重量部使用することを特徴とする軟質ポリウレタンモールドフォームの製造方法である。

【0008】式 (1) で示される第3級アミン化合物は、従来軟質ポリウレタンスラブストックフォーム分野において、製品の低臭気化等に有効であることは知られ

ていたが(特公平5-35727)、特定の構造を有するポリオールに対して一定範囲の使用量で式(1)に示す第3級アミン化合物を使用し、ホットモールド法により軟質ポリウレタンモールドフォームを製造することにより、フォーム物性、キュアー性になんら悪影響を与えることなく、フォームの低硬度化を達成し得ることを見出し、本発明に至った。

【0009】本発明で使用される、式(1)で示される化合物においてR1、R2は好ましくは、直鎖または分岐の炭素数1~5のアルキル基であり、より好ましくはメチル基である。本発明で使用される、式(1)の合計はポリオール成分100重量部に対して0.05~0.40重量部、好ましくは0.10~0.30重量部である。これが0.05重量部より少ないときは低硬度化の効果は無く、0.40重量部より多い時はフォーム製造時に割れ状の不良を生じ、また圧縮永久歪の悪化が著しくなる。

【0010】本発明で使用されるポリオール成分は、軟質ポリウレタンモールドフォームの製造において通常用いられているものを用いることができる。例えば開始剤としてジプロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、ショ糖等の活性水素化合物にエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、テトロヒドロフラン、スチレンオキシド等の1種または2種以上を付加重合せしめて得られるポリオール類が使用される。またはポリオールの一部がエチレン性不飽和単量体で変性された、いわゆるポリマーポリオールを、該ポリオール中に混合して使用することも可能である。

【0011】該ポリオールの付加重合形式は特に限定されないが、軟質ポリウレタンモールドフォームの成形性、キュアー性等により、末端オキシエチレン基が5~20重量%以上である。末端オキシエチレン量が5重量%未満の場合は、フォームのキュアー性が低下し、また20重量%を超える場合は、フォームの圧縮永久歪が悪化する。該ポリオールの、ヒドロキシル基価は、30~100mg KOH/gであって、好ましくは40~80mg KOH/gである。これらのポリオールは単独または混合して用いられる。

【0012】本発明で使用されるイソシアネート成分

は、軟質ポリウレタンモールドフォームの製造に通常用いられているものを用いることができ、特に限定はないが、通常2、4-トリレンジイソシアネート、2、6-トリレンジイソシアネートの混合物が使用される(T-80、T-100、T-65等)。イソシアネート成分の使用量は、特に制限はないが、該ポリオール成分および水の活性水素に対するイソシアネート基の当量比(NCO/H当量比、以下NCOインデックスと略する)が0.7~1.2、好ましくは0.8~1.0となる範囲が適当である。

【0013】本発明で使用される触媒は、式(1)で示される第3級アミン化合物の他に、従来ホットキュアモールド法で軟質ポリウレタンモールドフォームを製造する際に使用するものを併用することができ、特に限定はないが、例えば、アミン系ウレタン化触媒(例えば、トリエチレンジアミン、N-エチルモルフォリン、ビス(ジメチルアミノエチル)エーテル、それらの鹽酸塩及びその他の塩)、有機錫化合物系ウレタン化触媒(例えば、オクタン酸錫、ジブチル錫ジラウレート)等がある。

【0014】本発明で使用される発泡剤は、基本的に水のみである。本発明で使用される整泡剤は、従来公知の有機ケイ素系界面活性剤であり、例えば、日本ユニカー社製のL-5740M、L-5740S、SZ-1142等が含まれる。これら整泡剤の使用量は、ポリオール成分100部に対して、0.1~10.0部、好ましくは0.1~5部である。

【0015】本発明は必要により、塗料、着色剤、難燃剤、フィラーなどを添加することができる。本発明によって得られた軟質ポリウレタンモールドフォームはフォーム物性、キュアー性、成形性になんら悪影響を与えることなく、柔軟性に優れたものである。

【0016】

【実施例】次に本発明を実施例に基づき、さらに詳細に説明するが、これは本発明の範囲を制限するものではない。なお、例中の部は重量部を示す。実施例及び比較例の結果をまとめて表1~2に示す。

【0017】

【表1】

表1

	比較例1	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例2	実施例5	実施例6
処方 (部)								
ポリオールA	100	100	100	100	100	100	100	100
水	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
ミニコL-1020	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
触媒B		0.10	0.20	0.30	0.40	0.50		
触媒C							0.20	0.30
SZ-1142	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
SO	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
コスモネートT-80	51.3	51.3	51.3	51.3	51.3	51.3	51.3	51.3
NCOインデックス	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90
物性								
オーパーオール密度、kg/m ³	32.5	32.6	32.1	31.7	31.4	31.0	32.4	32.0
硬度-25%ILD、kgf/cm ²	15.8	13.9	13.7	13.5	13.4	13.2	13.9	13.6
引張強度、kgf/cm ²	1.03	1.13	1.10	1.05	1.00	0.90	1.10	1.06
伸び、%	153	154	158	146	138	120	155	150
引裂強度、kgf/cm	0.90	0.87	0.94	0.91	0.83	0.78	0.90	0.88
50%Dry Set、%	7.4	7.7	8.2	8.6	9.0	12.8	8.0	8.6
反発弾性、%	46	45	46	47	46	45	45	46
成形性	良好	良好	良好	良好	良好	割れあり	良好	良好

【0018】

【表2】

表2

	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
処方 (部)					
ポリオールA	100	100	100	100	100
水	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
ミニコL-1020	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
触媒A	0.20	0.30			
触媒D			0.20	0.30	0.60
SZ-1142	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
SO	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
コスモネートT-80	51.3	51.3	51.3	51.3	51.3
NCOインデックス	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90
物性					
オーバーオール密度、kg/m ³	31.3	30.5	32.4	32.2	32.0
硬度-25%ILD、kgf/314cm ²	14.0	13.4	14.9	14.8	13.8
引張強度、kgf/cm ²	0.91	0.89	1.08	1.10	1.01
伸び、%	125	119	148	144	160
引裂強度、kgf/cm	0.81	0.85	0.80	0.77	0.70
50%Dry Set、%	11.7	14.0	7.5	7.9	13.6
反発弾性、%	47	46	46	47	44
成形性	良好	良好	良好	良好	良好

【0019】例中に使用されている略語の意味は次の通りである。

〔ポリオールA〕：グリセリンにプロピレンオキシドを、次いで末端に10重量%のエチレンオキシド（以下EOと略す）を付加重合して得た、ヒドロキシル価56mg KOH/gのポリオール。

〔ミニコL-1020〕：活材ケミカル社製トリエチレンジアミンの33%ジプロピレングリコール溶液

〔触媒A〕：N，N-ジメチルエタノールアミン

〔触媒B〕：N，N-ジメチルエタノールアミンのEO 2モル付加物

〔触媒C〕：N，N-ジメチルエタノールアミンのEO 3モル付加物

〔触媒D〕：N，N-ジメチルエタノールアミンのEO 4モル付加物

〔SZ-1142〕：日本ユニカー社製シリコーン整泡剤

〔SO〕：オクタン酸錫

〔コスモネートT-80〕：三井東圧化学社製で、2、4-トリレンジイソシアネート80重量%と2、6-トリレンジイソシアネート20重量%の混合物

【0020】実施例、比較例におけるホットキュアーモールド法による軟質ポリウレタンモールドフォームの製造方法は、通常の方法に従って行った。すなわち、それぞれ定められた量のポリオールA、水、アミン触媒（ミニコL-1020、触媒A～Dを指す）、SZ-1142を予め混合し、これにオクタン酸錫を加え、高速混合後直ちにコスモネートT-80を加え、さらに高速混合し、予め40℃に調整した内寸400×400×100mmの金型に注入し、ふたを閉じて発泡させた。160

℃の熱風オーブンで12分間熱硬化させた後、フォームを金型から取り出した。得られたフォームの成形性を確認し、日本工業規格(JIS)に従って物性を測定した。

【0021】実施例1～4、比較例1～2

触媒Bを0部～0.50部用いた場合の結果を表1に示す。触媒B使用部数が0.10～0.40部の場合、低硬度のフォームが、成形性よく得られた。しかし、触媒B使用部数が0.50部の場合、フォームに割れを生じた。

【0022】実施例5～6

触媒Cを0.20～0.30部用いた場合の結果を表1に示す。低硬度のフォームが、成形性よく得られた。

【0023】比較例3～4

触媒Aを0.20～0.30部用いた場合の結果を表2に示す。低硬度のフォームが得られるが、圧縮永久歪の

悪化が著しい。

【0024】比較例5～7

触媒Dを0.20～0.60部用いた場合の結果を表2に示す。触媒Dの使用部数が少ない場合は低硬度のフォームは得られなかった。触媒Dの使用部数が多い場合は低硬度のフォームが得られたが、圧縮永久歪の悪化が著しい。

【0025】

【発明の効果】本発明の方法では、水を唯一の発泡剤として、特定の構造を有するポリオールを用いて、式

(1)で示される第3級アミン化合物を一定量添加することによって、ハロゲン化炭化水素を使用せずに、また、フォーム物性、成形性になんら悪影響を与えることなく、柔軟な軟質ポリウレタンモールドフォームが得られるという優れた効果を示す。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 8 L 75:04

(72) 発明者 守屋 敏明

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内